

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-65077

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月23日

C 23 C 16/16  
16/48  
H 01 L 21/205  
21/285

6554-4K  
6554-4K  
7739-5F  
C-7638-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 レーザCVD装置

⑯ 特 願 昭61-209991

⑰ 出 願 昭61(1986)9月5日

⑱ 発 明 者 高 浜 亨 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
生産技術研究所内  
⑱ 発 明 者 大 西 寛 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
生産技術研究所内  
⑱ 発 明 者 森 田 訓 子 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
生産技術研究所内  
⑱ 発 明 者 星 之 内 進 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
生産技術研究所内  
⑲ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号  
⑳ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

レーザCVD装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) 成膜用ガス雰囲気を形成し基板とこの基板を加熱するエネルギー源を有する反応チャンバー、この反応チャンバー内に照射され成膜用ガスを解離する紫外レーザ光、形成される薄膜に混入する不純物を抜きとるためのHラジカルを発生させるH<sub>2</sub>プラズマ発生装置を備えたレーザCVD装置。

(2) 成膜用ガスに金属カルボニルを用いた特許請求範囲第1項記載のレーザCVD装置。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明はレーザCVD装置に関し、例えば、高密度集積回路用の高純度の金属薄膜を低温で高速に形成する装置に関する。

〔従来の技術〕

高密度集積回路を実現するためには、熱による素子への悪影響を避けるため薄膜形成プロセスの

低温化が強く望まれている。これに応える新技術として紫外レーザ光のもつ高分子エネルギーにより成膜用ガスを光解離し、薄膜を形成するいわゆるレーザCVD技術が提案されている。この技術では高光子エネルギーのみによつてガスを解離できるため低温で反応生成物を基板上に堆積できるという優れた特徴を備えているが、解離した不純物も同時に薄膜中に混入し、高純度の薄膜が得られない場合もあつた。

第2図は、例えば論文(R. Solanki et al. の applied Physics Letter 第41巻第11号 1048頁～1050頁)に示されたレーザを利用した従来のレーザCVD装置を示す断面構成図である。

図において、(1)は紫外レーザ光、(2)は反応チャンバー、(3)は基板、(4)は金属カルボニルである。

紫外レーザ光(1)は、成膜用ガス雰囲気を形成する反応チャンバー(2)に導入され、基板(3)に垂直に照射された。紫外レーザ光の高光子エネルギーやレーザ光による基板加熱の効果により金属カルボニル(4)は解離し、この解離反応によつて得られた

金属が基板(3)上に堆積した。

この方法で得られた金属薄膜の比抵抗はバルクの20倍程もあり、さらに低抵抗な薄膜の形成が望まれていた。

我々は、この比抵抗の高い原因を探るため、第8図に示すようなレーザCVD実験装置を製作した。第8図はこのレーザCVD実験装置を示す断面構成図である。

図において、(1)はArFレーザ光、(2)は反応チャンバー、(3)は基板、(4)はタングステンカルボニル( $W(CO)_6$ )、(5)は $W(CO)_6$ を反応チャンバー(2)へ導入するためのキャリアガス(He)、(6)は基板加熱用のヒーターである。

ArFレーザ光(1)は、(2)の反応チャンバー内に設置された基板(3)に平行に照射され、(5)のHeによつて希釈された $W(CO)_6$ (4)を光解離させた。基板(3)は光解離したWの基板表面上でのマイグレーション効果を期待して(6)のヒーターで加熱された。基板温度400℃でレーザCVDにより得られた薄膜の組成比を、オーリエ電子分光分析により求めた。こ

ろ気質を形成し、基板と基板を加熱するエネルギー源を有する反応チャンバー、この反応チャンバー内に照射され、成膜用ガスを解離する紫外レーザ光、形成される薄膜に混入する不純物を抜きとるためのHラジカルを発生させる $H_2$ プラズマ発生装置を備えたものである。

#### 〔作用〕

この発明によれば、形成される薄膜にとつて不純物となる解離生成物(特にCやO)を、低温でも反応性に富むHラジカルで反応除去することができ、高純度薄膜を得ることができる。また、Hラジカルを使うと、薄膜形成前の基板表面のCやOの吸着物質を取り除くクリーニング効果や、反応チャンバー内の残留酸素等も取り除く効果があり、高品質な薄膜の形成が可能となる。

#### 〔実施例〕

以下、この発明の一実施例を、VLSI配線材料用W薄膜の形成を対象として図に従つて説明する。第8図はこの発明の一実施例によるレーザCVD装置を示す断面構成図である。

れによるとCの含有量は10~18at.%でOの含有量は4~5at.%のほぼ2倍になっていることがわかった。Michael等はThin Solid Films第107巻、89頁~48頁で $W(CO)_6$ を使った熱CVDで、不純物CとOの含有量はほぼ等しく、COの形で薄膜内部に取込まれていると報告している。これに対し、レーザCVDはCOの結合まで切られていると判断され、これらが薄膜内部に取込まれたために比抵抗もバルクの20倍程と高くなつたと考えられた。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

従来のレーザCVD装置では、上記のようにレーザの高光子エネルギーによつて成膜用ガスの結合が切れ、解離した不純物も同時に薄膜中へ混入する問題があつた。

この発明は、低温で高純度の薄膜を得るためになされたもので、薄膜形成中に不純物(特にCやO)を除去することの可能なレーザCVD装置を提供することを目的としている。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

この発明に係るレーザCVD装置は、成膜用ガス

図において、(1)はArFレーザ光、(2)は反応チャンバー、(3)は基板、(4)はタングステンカルボニル( $W(CO)_6$ )、(5)はキャリアガス(He)、(6)はヒーター、(7)は $H_2$ ガス、(8)はマイクロ波発生器、(9)は共振器、(10)は石英放電管、(11)は $H_2$ プラズマである。

反応チャンバー(2)内の、数torrから数10torrのキャリアガス(He)(5)で希釈された $W(CO)_6$ (4)が、10MW/cm以上のピークパワー密度に調整されたArFレーザ光(1)によつて効率よく光解離される。ArFレーザ光の波長193nmは、 $W(CO)_6$ の吸収帯にあり、 $W(CO)_6$ の結合を、吸収される2光子で切ることができる。また、〔従来の技術〕の項で述べたようにCOの結合もこの光で同時に切れていると考えられる。このような状態の中へ、Hラジカルを導き入れるため、 $H_2$ プラズマ(11)を石英放電管(10)中発生させる。数100Wのマイクロ波発生器(8)を使って、発生するマイクロ波を共振器(9)に閉じ込め、この中に石英放電管を通して、Heの数倍から数10倍の流量の $H_2$ ガス(7)を通すことにより $H_2$ プラズマを発生させる。反応チャンバー内に導入されたH

ラジカルは、先程の不純物のCやOと反応し安定なガスあるいは蒸気として排気される。

このように、HラジカルによりCやOをプロセス中に抜きとることにより、薄膜組成の高純度化を実現することができる。なお、上記実施例では成膜用ガスとして $W(CO)_6$ を用いたものを示したが、同じように光解離生成物としてCやOを発生するその他の金属カルボニルでもよい。

#### (発明の効果)

以上のように、この発明によれば、成膜用ガス雰囲気を形成し基板と基板を加熱するエネルギー源を有する反応チャンバー、この反応チャンバー内に照射され成膜用ガスを解離する紫外レーザー光、形成される薄膜に侵入する不純物を抜きとるためのHラジカルを発生させる $H_2$ プラズマ発生装置により、レーザーCVD装置を構成したので低温下で高純度な薄膜が形成できる効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

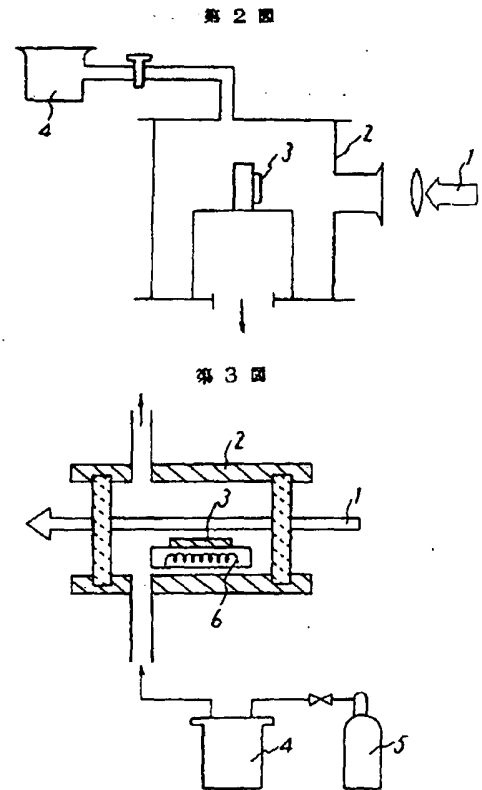
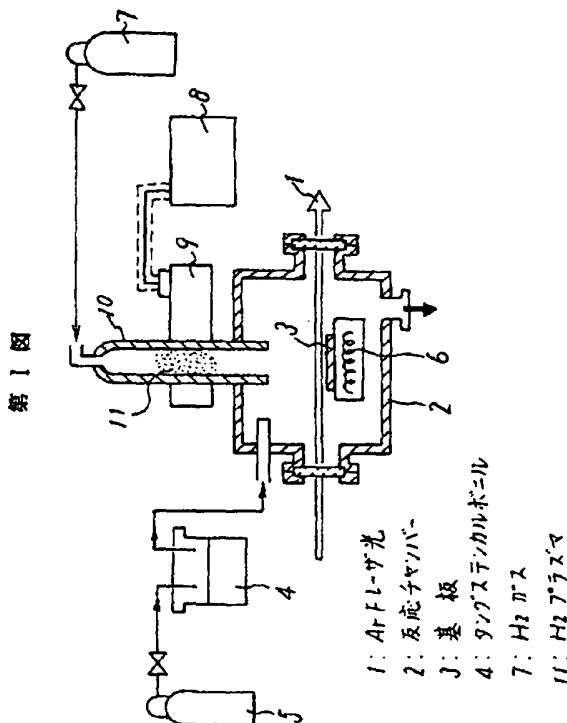
第1図は、この発明の一実施例のレーザーCVD装置を示す断面構成図、第2図は、従来のレーザー

CVD装置を示す断面構成図、第3図は、我々が製作したレーザーCVD実験装置を示す断面構成図である。

図において、(1)は紫外レーザー光、(3)は基板、(4)は金属カルボニル、(7)は $H_2$ ガス、(11)は $H_2$ プラズマである。

なお、図中、同一符号は同一又は相当部分を示す。

代理人 大 岩 増 雄



手続補正 (自発)  
昭和 62 年 1 月 14 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭 61-209991号

2. 発明の名称 レーザCVD装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
名 称 (601)三菱電機株式会社  
代表者 志 岐 守 哉

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
三菱電機株式会社内  
氏 名 (7375)弁理士 大 岩 増 雄  
(連絡先03(213)3421特許部)

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲、発明の詳細な説明  
及び図面の簡単な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。
- (2) 明細書の第2頁第2行の「高分子エネルギー」を「高光子エネルギー」に訂正する。
- (3) 同第2頁第13行の「断面構成図」を「構成図」に訂正する。
- (4) 同第4頁第1行の「pr10~18at.%」を「10~18at.%」に訂正する。
- (5) 同第4頁第3行の「Michael等~Films」を「ミハエル(Michael)等はシンソリッドフィルムズ(Thin Solid Films)」に訂正する。
- (6) 同第5頁第19行の「第3図」を「第1図」に訂正する。
- (7) 同第6頁第12行の「〔従来の技術〕の項」を「従来例」に訂正する。
- (8) 同第6頁第14行の「Hラジカル」を「H

ラジカル、即ち水素の活性種」に訂正する。

(9) 同第6頁第15行の「石英放電管00中発」を「石英放電管00中に発」に訂正する。

00 同第6頁第18行の「通して、Heの」を「通して、キャリアガスであるHeの」に訂正する。

01 同第6頁第20行の「発生させる。反応チャンバー内に導入された」を「発生させて、これを反応チャンバー内に導入する。導入されたH<sub>2</sub>プラズマ中にはHラジカルが存在し、この」に訂正する。

02 同7頁第5行の「できる。なお、上記」を「できる。ここで、この一実施例により得られた薄膜の比抵抗はバルクの比抵抗(Wの場合、5.5μΩ・cm)の約2~4倍であった。なお、上記」に訂正する。

03 同第8頁第1行の「断面構成図」を「構成図」に訂正する。

7. 添付書類の目録

補正後の特許請求の範囲を記載した書面

1 通  
以 上

## 特許請求の範囲

(1) 成膜用ガス雰囲気を形成し基板とこの基板を加熱するエネルギー源を有する反応チャンバー、この反応チャンバー内に照射され成膜用ガスを解離し、基板に薄膜を形成する紫外レーザー光、形成される薄膜に混入する不純物を抜きとるために反応チャンバー内に導入されるHラジカルを発生させるH<sub>2</sub>プラズマ発生装置を備えたレーザーCVD装置。

(2) 成膜用ガスに金属カルボニルを用いた特許請求範囲第1項記載のレーザーCVD装置。